



DEUTSCHES
PATENTAMT

- 21 Aktenzeichen: P 43 42 280.2
22 Anmeldetag: 11. 12. 93
43 Offenlegungstag: 14. 6. 95

51 Int. Cl.⁶:
C 07 C 69/76
C 07 C 69/773
C 07 C 69/92
C 07 C 69/90
C 07 C 69/82
C 07 C 69/757
G 09 F 9/35
G 02 F 1/13
C 09 K 19/58
// C 08 F 8/00, 20/26,
20/36, 20/38, 16/26,
16/28, 16/30, 12/22,
12/26, 12/30, C 08 G
59/14, C 07 C 69/54,
69/675, 69/75, 69/753

DE 43 42 280 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Eitzbach, Karl-Heinz, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Delavier, Paul, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE;
Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Wagenblast, Gerhard, Dr., 67273 Weisenheim, DE;
Laupichler, Lothar, Dr., 69121 Heidelberg, DE; Vill,
Volkmar, Dr., 20146 Hamburg, DE

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

54 Polymerisierbare chirale Verbindungen und deren Verwendung

57 Die Erfindung betrifft chirale Verbindungen, die mindestens eine zwei- oder mehrfach gebundene chirale Gruppe, mindestens eine polymerisierbare Gruppe, mindestens einen Spacer und mindestens eine mesogene Gruppe enthalten sowie deren Verwendung als polymerisierbare, chirale Dotierstoffe zur Herstellung von cholesterischen Netzwerken. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Verwendung in elektro-optischen Anzeigen oder als chiraler Dotierstoff für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur Erzeugung farbig reflektierender Schichten.

DE 43 42 280 A 1



Wie für formanisotrope Moleküle bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P. A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch-flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallelagierung der Moleküllängsachsen existiert. Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann im flüssigkristallinen Molekül selbst enthalten sein oder aber als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden. Durch Dotierung erzeugte Phasen werden als induziert cholesterische Phasen bezeichnet. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys. 52 (1970) 631; H. Baessler, T.M. Laronge, M.M. Labes, J. Chem. Phys. 51 (1969) 3213; H. Finkelmann, H. Stegemeyer, z. Naturforsch. 28a (1973) 799). Später wurde die Induzierung cholesterischer Phasen auch durch Zusatz anderer chiraler Substanzen möglich, die selbst nicht flüssigkristallin sind (H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, Naturwiss. 58 (1971) 599; H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78 (1974) 869).

Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Circular dichroismus, der durch Selektivreflexion von circularpolarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel zu beobachtenden unterschiedlichen Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helicalen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv-reflektierten Lichts einer cholesterischen Schicht variiert werden (J.E. Adams, W.E.L. Haas, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16 (1972) 33). Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester nach Orientierung in der cholesterischen Phase und Photovernetzung ein stabiles, farbiges Netzwerk hergestellt werden, dessen Konzentration an chiraler Komponente aber nicht verändert werden kann (G. Galli, M. Laus, A. Angeloni, Makromol. Chem. 187 (1986) 289). Ferner kann durch Zumischen von nichtvernetzbaaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern nach Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden (I. Heynderickx, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203 (1991) 113), das jedoch noch flüchtige Bestandteile enthält, die für eine Anwendung prohibitiv sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Synthese neuer chiraler Verbindungen, die zum einen ein hohes Verdrillungsvermögen aufweisen und zum anderen in beliebiger Konzentration stabil in die cholesterische Phase eingebaut werden können, ohne daß sie aus der Phase herausdiffundieren oder kristallisieren können. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch polymerisierbare chirale Verbindungen gelöst.

Die Erfindung betrifft daher polymerisierbare chirale Verbindungen, die mindestens eine zwei- oder mehrfach gebundene chirale Gruppe, mindestens eine polymerisierbare Gruppe, mindestens einen Spacer und mindestens eine mesogene Gruppe enthalten sowie deren Verwendung als polymerisierbare, chirale Dotierstoffe zur Herstellung von cholesterischen Netzwerken.

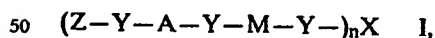
Als polymerisierbare Gruppen sind insbesondere Vinylreste zu nennen, die z. B. in Acrylverbindungen, Vinyl-ethern oder Styrolderivaten enthalten sind. Daneben kommen auch Epoxide in Betracht.

Für die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignete chirale Gruppen leiten sich insbesondere von Zuckern, bi- oder polyfunktionellen Verbindungen aus der Biphenyl- oder Binaphthylreihe, von optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ab.

Spacer und mesogene Gruppen sind die üblicherweise für diese Zwecke verwendeten Reste.

Die für die erfindungsgemäßen Verbindungen notwendigen Gruppen sind über Brückenglieder wie O, COO, OCO, CONH, NHCO, CON(R), N(R) CO oder auch eine direkte Bindung miteinander verknüpft.

Insbesondere betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der — jeweils unabhängig voneinander — die Reste

A ein Spacer,

M eine mesogene Gruppe,

Y eine direkte Bindung, O, S, COO, OCO, CON(R) oder N(R) CO und

Z eine polymerisierbare Gruppe sind,

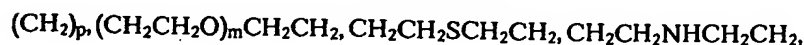
n eine der Zahlen 2 bis 6 und

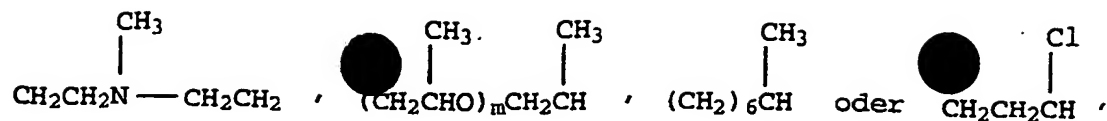
X einen chiralen Rest bedeuten und

R C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff ist.

Als Spacer A können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden; üblicherweise sind die Spacer über Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit X verknüpft. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und können in der Kette z. B. durch O, S, NH oder NCH₃ unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:





5

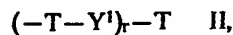
wobei

m 1 bis 3 und

p 1 bis 12 sind.

Als Reste M können wiederum die bekannten mesogenen Gruppen verwendet werden. Insbesondere kommen cycloaliphatische, aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthaltende Reste in Betracht. Die mesogenen Reste entsprechen insbesondere der Formel II

10



15

in der die Reste

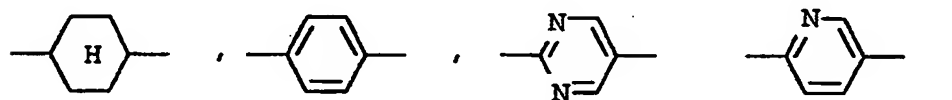
T unabhängig voneinander Cycloalkylen, ein Aromat oder Heteroaromat,

Y^1 unabhängig voneinander O, COO, OCO, CH_2O , OCH_2 , $\text{CH}=\text{N}$ oder $\text{N}=\text{CH}$ oder eine direkte Bindung und r 0 bis 3 sind.

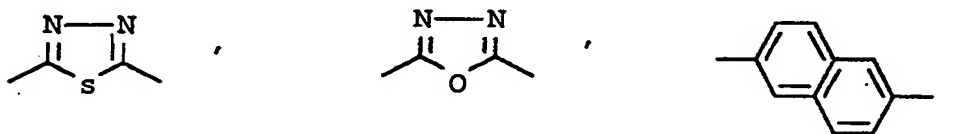
Vorzugsweise ist r 0 oder 1.

20

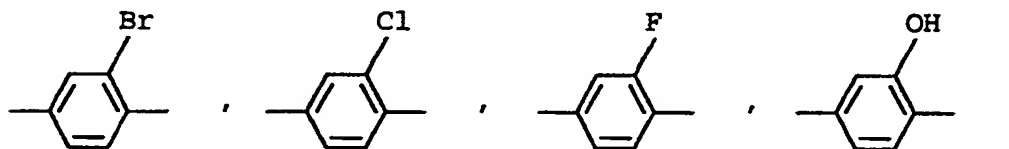
Die Reste T sind in der Regel nicht aromatisch oder aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z. B. folgenden Grundstrukturen entsprechen:



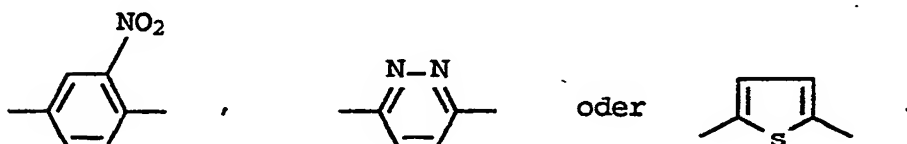
25



30



35



40

45

Besonders bevorzugt sind als mesogene Gruppen M z. B.:

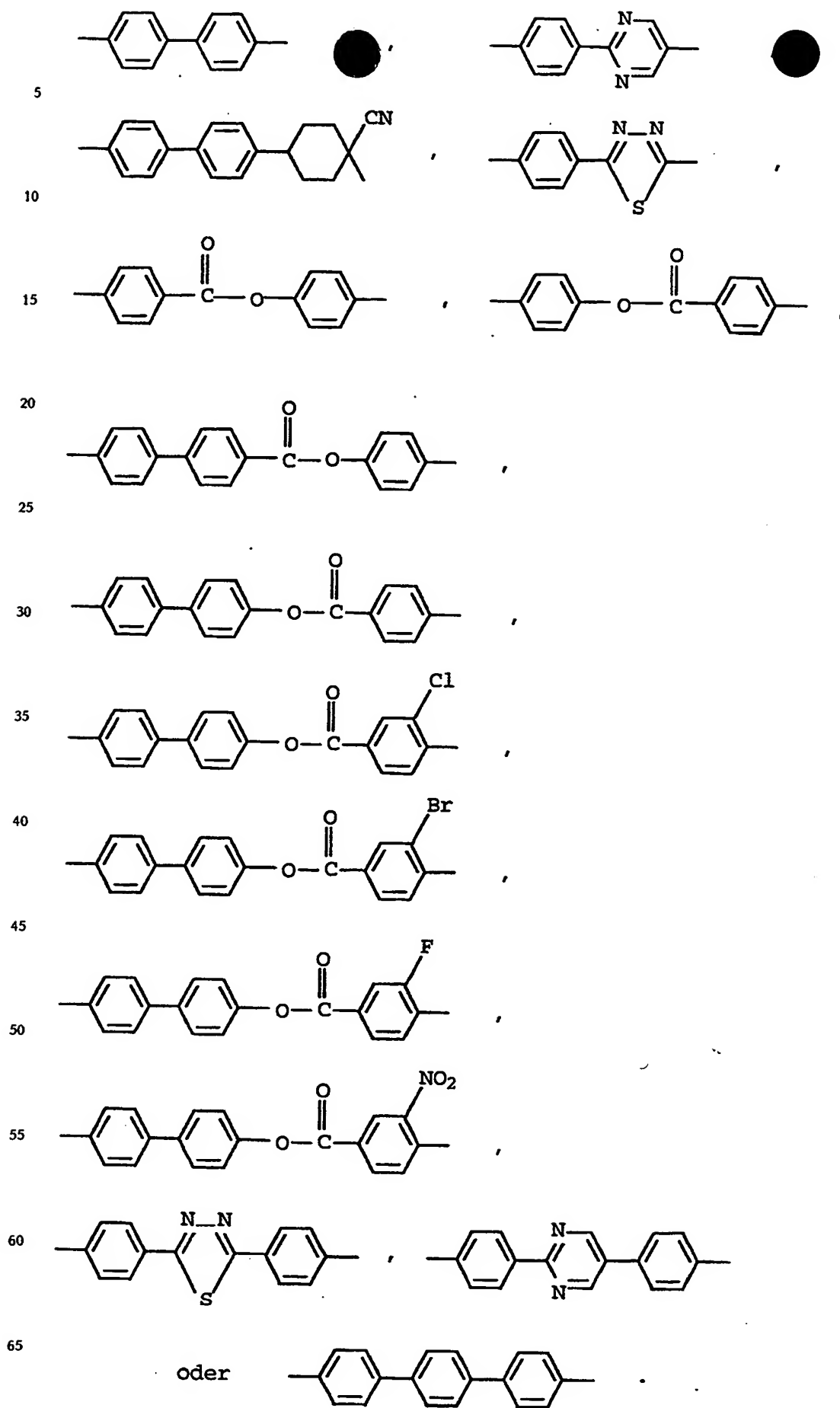
50

55

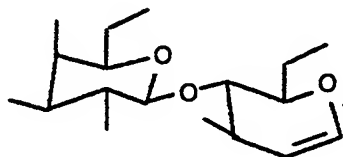
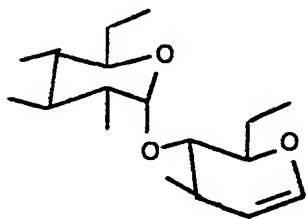
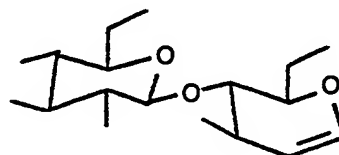
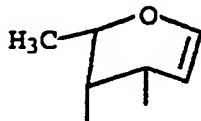
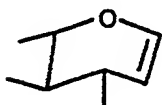
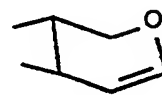
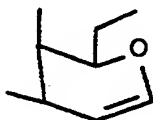
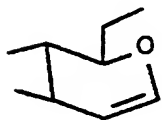
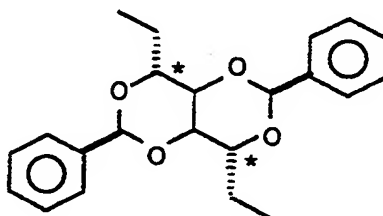
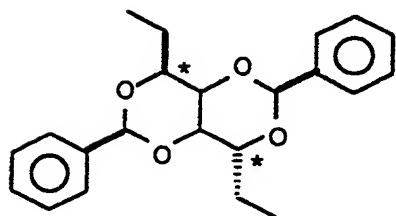
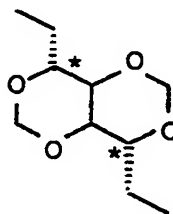
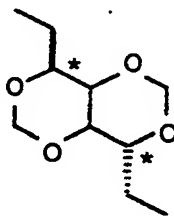
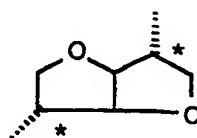
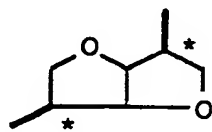
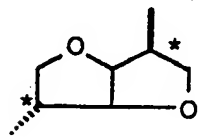
60

65

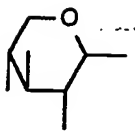




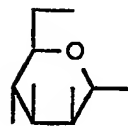
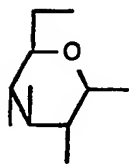
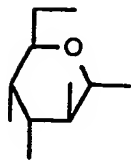
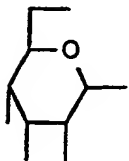
n in Formel I ist vorzugsweise 2 oder 3 und insbesondere 2.
 Von den chiralen Resten X sind aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenyl-derivaten sowie optisch aktiven Glykolen oder Diolen ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.
 Einzelne Reste X sind z. B.:



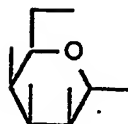
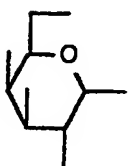
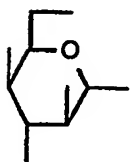
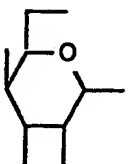
5



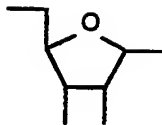
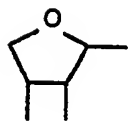
10



15

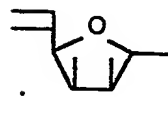
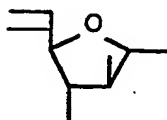
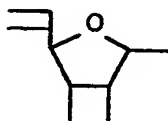


20



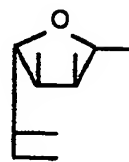
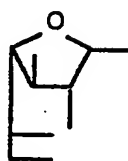
25

30



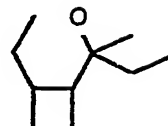
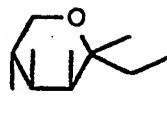
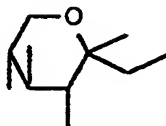
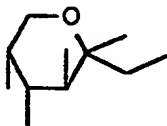
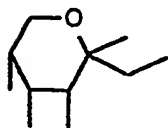
35

40



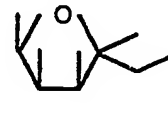
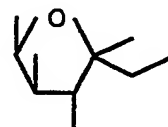
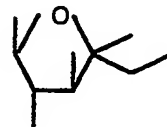
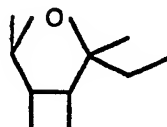
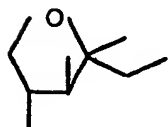
45

50



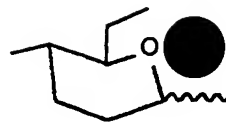
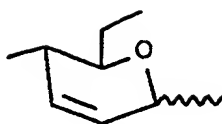
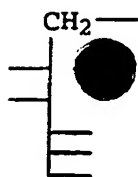
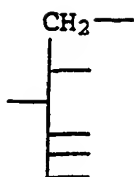
55

60

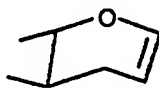


65



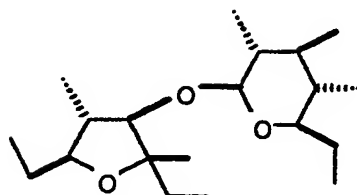
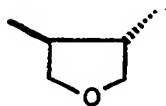


5



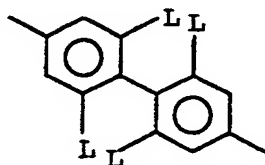
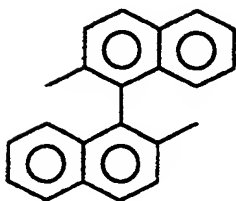
10

15



20

25



30

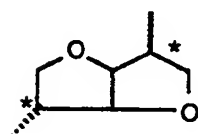
35

wobei

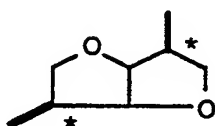
L C₁- bis C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R die angegebene Bedeutung hat.

Besonders bevorzugt sind z. B.

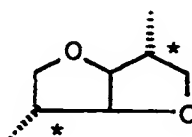
40



,

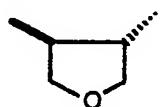


,

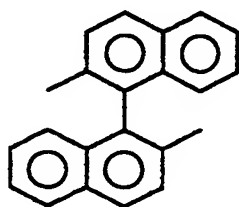


,

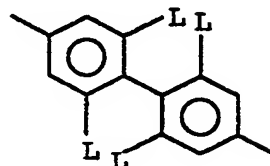
45



,



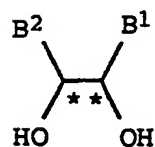
oder



50

55

Optisch aktive Glykole oder Derivate davon entsprechen z. B. der Formel



60

65

in der die Reste

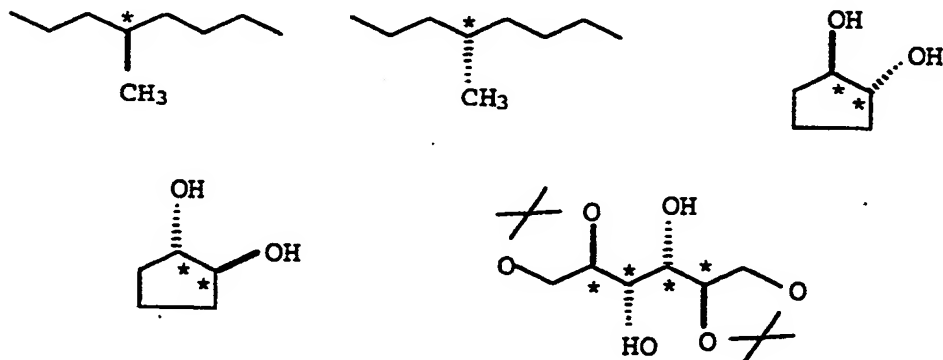
B¹ und B² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl, das noch durch Hydroxy substituiert und durch -O-



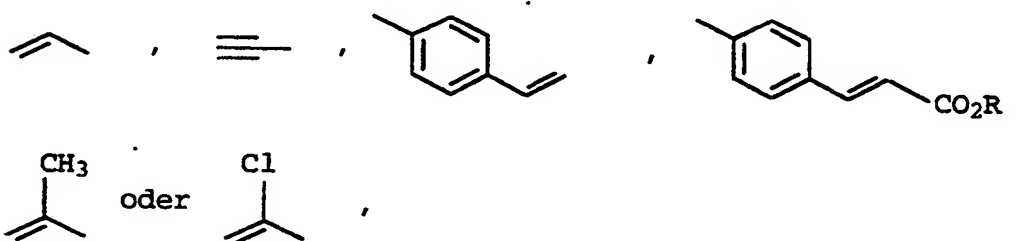
unterbrochen sein kann, Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Carboxyl und einer der Reste auch Wasserstoff sind, wobei bei gleichen Resten B¹ und B² die Konfiguration R,S ausgeschlossen ist. Einzelne derartige Reste B¹ und B² sind z. B.

CO₂CH₃, CO₂CH₂CH₃, CO₂(CH₂)₂CH₃, CO₂(CH₂)₃CH₃, CO₂CH(CH₃)₂, CO₂C(CH₃)₃ oder -CH(OH)CH₂(OH) -

Weiterhin sind auch spezielle bifunktionelle chirale Gruppen geeignet, die folgende Strukturen aufweisen:



Bevorzugte Reste Z sind beispielsweise:



wobei R die angegebene Bedeutung hat.

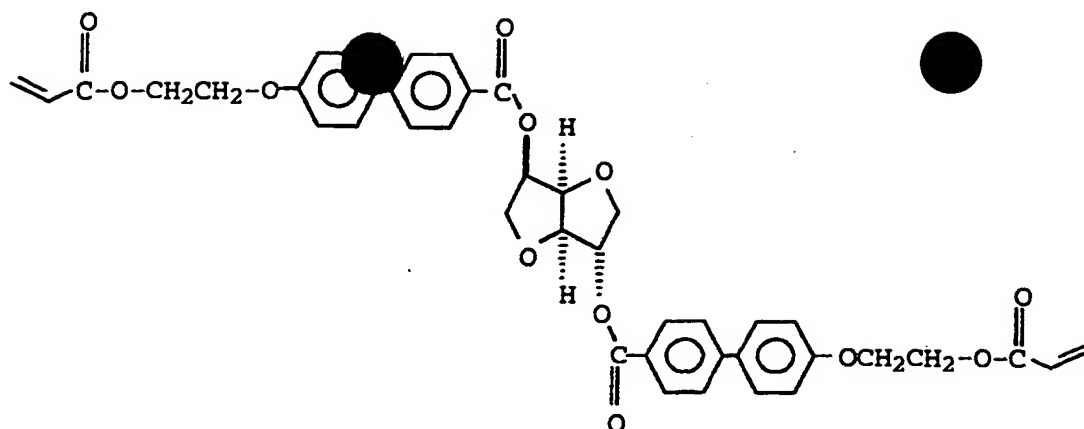
Die erfindungsgemäßen Einheiten Z-Y-A-Y-M-Y, in denen Z, Y, A und M die oben angegebene Bedeutung haben, sind durch allgemein bekannte Syntheseverfahren, wie sie beispielsweise in der DE-A 39 17 196 beschrieben sind, zugänglich.

Die chiralen Molekülteile können käuflich erworben werden und sind somit verfügbar.

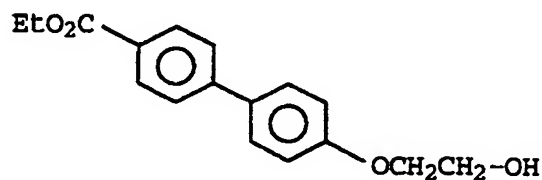
Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Verwendung in elektro-optischen Anzeigeelementen oder als chiraler Dotierstoff für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur Erzeugung farbig reflektierender Schichten.

Beispiel 1

2,5-Bis-[4'-(2-acryloyloxy-ethoxy)-biphenyl-4-carbonyl]-1,4,3,6-dianhydro-D-sorbitol



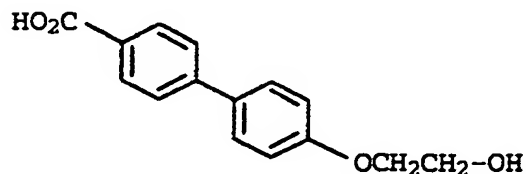
a 4'-Hydroxyethoxy-biphenyl-4-carbonsäureethylester



72,6 g (0,3 mol) 4'-Hydroxy-biphenyl-4-carbonsäureethylester werden in 225 ml abs. Dimethylformamid gelöst und mit 45,5 g (0,33 mol) Kaliumcarbonat sowie 3,0 g Kaliumiodid versetzt. Dann werden 26,57 g (0,33 mol) 2-Chlorethanol zugegeben und das Gemisch wird für 5 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden weitere 22,77 g (0,17 mol) Kaliumcarbonat und 13,3 g (0,17 mol) 2-Chlorethanol zugegeben. Es wird weitere 15 h auf 100°C erhitzt, dann abgekühlt und auf Wasser gefällt. Der feste Rückstand wird mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das feuchte Produkt kann sofort weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 123 g feuchtes Produkt, Fp. (Reinsubstanz) 128–129°C.

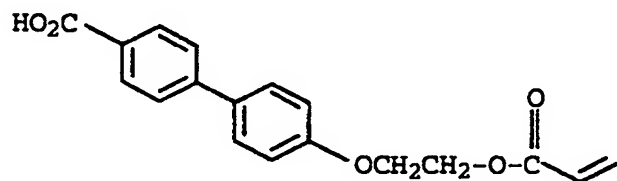
b 4'-Hydroxyethoxy-biphenyl-4-carbonsäure



123 g (ca. 0,3 mol) wasserfeuchter 4'-Hydroxyethoxy-biphenyl-4-carbonsäureethylester werden in 258 ml Ethanol gelöst und mit 67,22 g (0,6 mol) 50%iger KOH-Lösung versetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf Rückfluß wird abgekühlt, der Rückstand abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und trockengesaugt. Das Rohprodukt wird in Wasser aufgerührt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach mehrstündigem Rühren wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 68,0 g Δ 88%, Fp. 155°C.

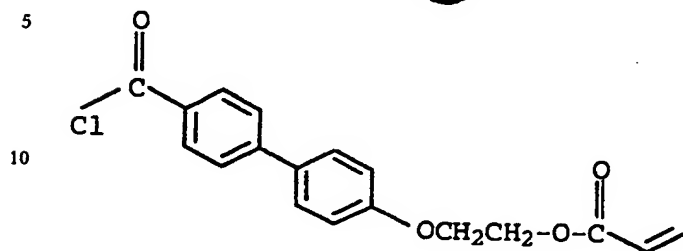
c 4'-(2-Acryloyloxy-ethoxy)-biphenyl-4-carbonsäure



38,7 g (0,15 mol) 4'-Hydroxyethoxy-biphenyl-4-carbonsäure werden in 220 ml 1,1,1-Trichlorethan gelöst und mit 54,0 g (0,75 mol) frisch destillierter Acrylsäure und 0,5 g Hydrochinon versetzt. Nach Zugabe von 10,0 g p-Toluolsulfonsäure wird 4 h am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Danach werden nochmals 54,0 g (0,75 mol) destillierte Acrylsäure zugefügt und weitere 3,5 h erhitzt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit 1,1,1-Trichlorethan gewaschen und anschließend mit t-Butylmethylether und Wasser verrührt. Der feste Rückstand wird abgesaugt, mit t-Butylmethylether gewaschen, getrocknet und aus 1,4 l Essigsäureethylester umkristallisiert.

Ausbeute: 19,0 g \approx 41%.

d Acrylsäure-2-(4'-chlorcarbonyl-biphenyl-4-yloxy)-ethylester



9,36 g (0,03 mol) 4'-(2-Acryloyloxy-ethoxy)-biphenyl-4-carbonsäure werden in 25 ml Oxalylchlorid gegeben und mit einem Tropfen Dimethylformamid versetzt. Als Radikalinhibitor wird eine Spatelspitze 2,6-Di-t-butyl-methylphenol zugesetzt, dann das Reaktionsgemisch während 35 min auf 40–50°C erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Oxalylchlorid am Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der verbliebene ölige Rückstand über Nacht am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt kann direkt weiterverarbeitet werden.

Ausbeute: 10,1 g \approx 99%.

e 2,5-Bis-[4'-(2-acryloyloxy-ethoxy)-biphenyl-4-carbonyloyl]-1,4;3,6-dianhydro-D-sorbitol

1,99 g (0,014 mol) 1,4;3,6-Dianhydro-D-sorbitol werden in 50 ml abs. Dichlormethan gelöst, dann mit 2,37 g (0,03 mol) abs. Pyridin und einer Spatelspitze 2,6-Di-t-butyl-methylphenol und anschließend bei 0–5°C tropfenweise mit 9,93 g (0,03 mol) Acrylsäure-2-(4'-chlorcarbonyl-biphenyl-4-yloxy)-ethylester gelöst in 20 ml abs. Dichlormethan versetzt. Das Gemisch wird unter langsamem Erwärmen über Nacht gerührt, dann mit Wasser und wenig verd. Salzsäure versetzt und mehrmals ausgeethert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Toluol/Essigsäureethylester 8 : 2) gereinigt.

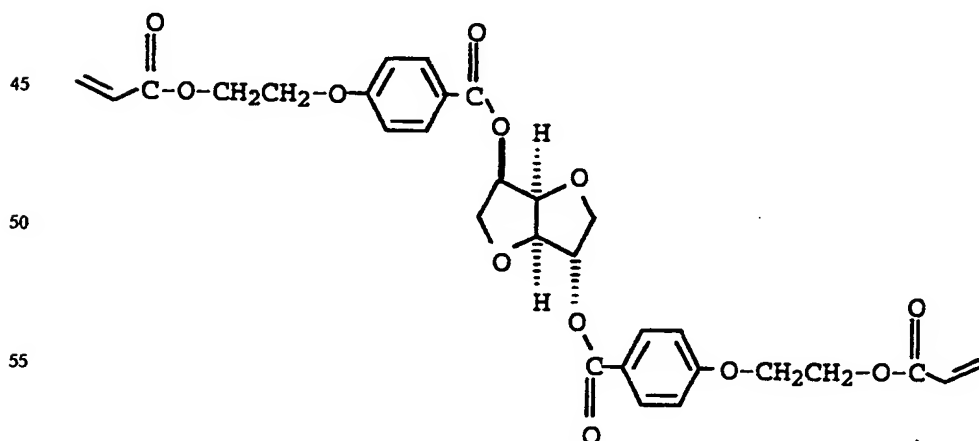
Ausbeute: 0,91 g \approx 9%, Fp. > 175°C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 4,11 (d, J = 6,3 Hz, 2H, –CH₂–, Ring-H), 4,15 (m, 2H, –CH₂–, Ring-H), 4,25 (t, J = 6 Hz, 4H, –CH₂–OAr), 4,55 (t, J = 6 Hz, 4H, –CH₂–OCOR), 4,75 (d, J = 6 Hz, 1H, Brücken-H), 5,13 (t, J = 6 Hz, 1H, Brücken-H), 5,45 (q, J = 6 Hz, 1H, Ring-H), 5,55 (m, 1H, Ring-H), 5,88 (d, J = 10,6 Hz, 2H, olef. H), 6,20 (dd, J = 17 Hz, J' = 10,6 Hz, 2H, olef. H), 7,0 (d, J = 8,6 Hz, 4H, arom. H), 7,5–7,7 (m, 8H, arom. H), 8,06 (d, J = 8,6 Hz, 2H, arom. H), 8,13 (d, J = 8,6 Hz, 2H, arom. H).

Beispiel 2

2,5-Bis-[4'-(2-acryloyloxy-ethoxy)-phenyl-4-carbonyloyl]-1,4;3,6-dianhydrid-D-sorbitol



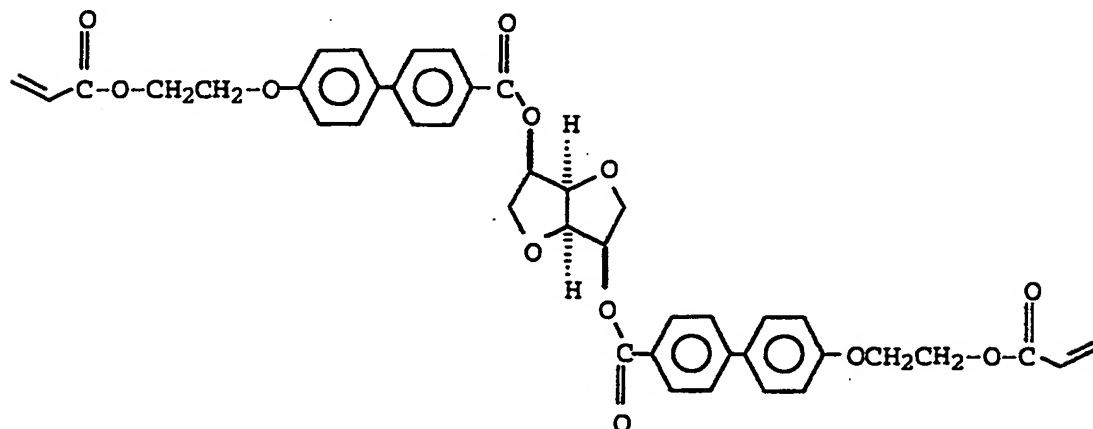
Die Verbindung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von 4-Hydroxybenzoesäureethylester hergestellt. Ausbeute: 1,24 g \approx 16%, Fp. > 156°C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 4,05 (d, J = 5,7 Hz, 2H, –CH₂–, Ring-H), 4,12 (m, 2H, –CH₂–, Ring-H), 4,24 (t, J = 6 Hz, 4H, –CH₂–OAr), 4,56 (t, J = 6 Hz, 4H, –CH₂–OCOR), 4,70 (d, J = 6 Hz, 1H, Brücken-H), 5,08 (t, J = 6 Hz, 1H, Brücken-H), 5,40 (q, J = 6 Hz, 1H, Ring-H), 5,46 (m, 1H, Ring-H), 5,82 (d, J = 10,7 Hz, 2H, olef. H), 6,18 (dd, J = 17 Hz, J' = 10,7 Hz, 2H, olef. H), 6,48 (d, J = 17 Hz, 2H, olef. H), 6,95 (d, J = 8,3 Hz, 2H, arom. H), 7,0 (d, J = 8,3 Hz, 2H, arom. H), 7,95 (d, J = 8,3 Hz, 2H, arom. H), 8,05 (d, J = 8,3 Hz, 2H, arom. H).

Beispiel 3

2,5-Bis-[4'-(2-acryloyloxy-ethoxy)-biphenyl-4-carbonyloxy]-1,4,3,6-dianhydro-D-mannitol

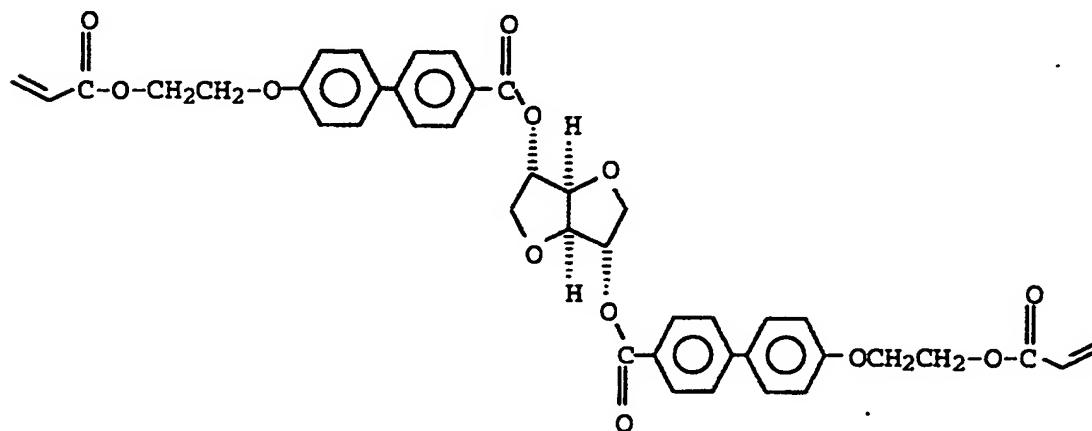


Die Verbindung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von 1,4,3,6-Dianhydro-D-mannitol hergestellt.
Ausbeute: 1,18 g \approx 12%, Fp. > 195°C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):
 δ = 3,82 (dd, J = 6,3 Hz, J' = 3 Hz, 2H, -CH₂-, Ring-H), 3,88 (dd, J = 6,3 Hz, J' = 3 Hz, 2H, -CH₂-, Ring-H), 4,15 (t, J = 6 Hz, 4H, -CH₂-OAr), 4,4 (t, J = 6 Hz, 4H, -CH₂-OCOR), 4,8 (m, 2H, Brücken-H), 5,25 (m, 1H, Brücken-H), 5,35 (m, 1H, Ring-H), 5,85 (d, J = 10,4 Hz, 2H, olef. H), 6,15 (dd, J = 16 Hz, J' = 10,4 Hz, 2H, olef. H), 6,4 (d, J = 16 Hz, 2H, olef. H), 7,1 (d, J = 8,5 Hz, 4H, arom. H), 7,55 (d, J = 8,5 Hz, 4H, arom. H), 8,0 (d, J = 8,5 Hz, 4H, arom. H), 8,1 (d, J = 8,5 Hz, 4H, arom. H).

Beispiel 4

2,5-Bis-[4'-(2-acryloyloxy-ethoxy)-biphenyl-4-carbonyloxy]-1,4,3,6-dianhydro-L-iditol

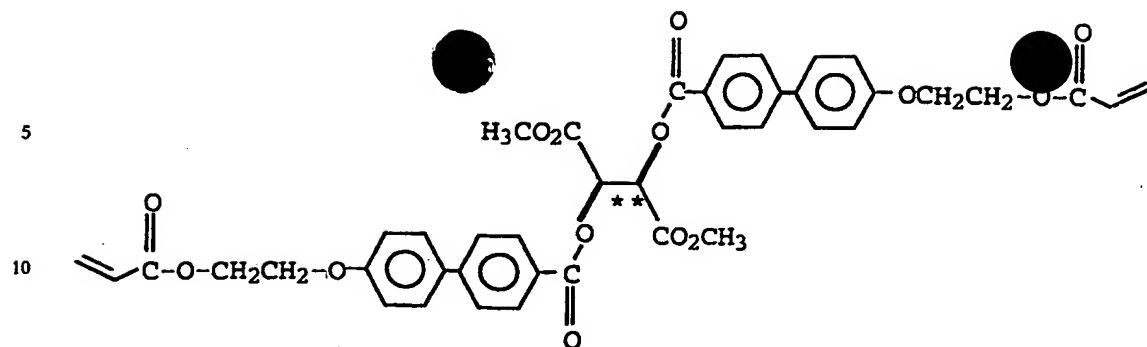


Die Verbindung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von 1,4,3,6-Dianhydro-L-iditol hergestellt.
Ausbeute: 1,89 g \approx 19%, Fp. > 195°C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):
 δ = 3,93 (dd, J = 11,0 Hz, J' = 3,0 Hz, 2H, -CH₂-, Ring-H), 3,98 (dd, J = 11,0 Hz, J' = 3 Hz, 2H, -CH₂-, Ring-H), 4,30 (t, J = 6 Hz, 4H, -CH₂-OAr), 4,50 (t, J = 6 Hz, 4H, -CH₂-OCOR), 5,35 (s, 2H, Brücken-H), 5,65 (dd, J = 11,0 Hz, J' = 3 Hz, 2H, Brücken-H), 5,90 (d, J = 10,7 Hz, 2H, olef. H), 6,20 (dd, J = 16,0 Hz, J' = 10,7 Hz, 2H, olef. H), 6,55 (d, J = 16 Hz, 2H, olef. H), 7,1 (d, J = 8,7 Hz, 4H, arom. H), 7,50 (d, J = 8,7 Hz, 4H, arom. H), 8,12 (d, J = 8,7 Hz, 4H, arom. H), 8,13 (d, J = 8,7 Hz, 4H, arom. H).

Beispiel 5

(R,R)-2,3-Bis-[4'-(2-acryloyloxy-ethoxy)-biphenyl-4-carbonyloxy]-weinsäuredimethylester



15 Die Verbindung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von (R,R)-Weinsäurediethylester hergestellt.

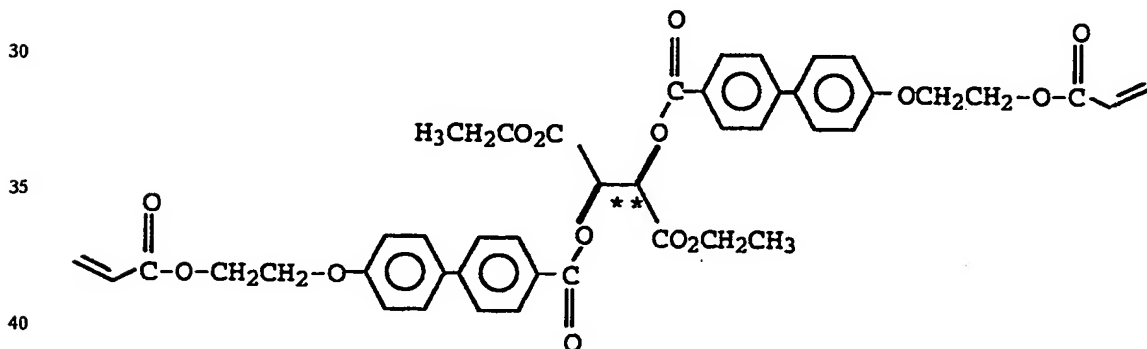
Ausbeute: 3,43 g Δ 32%, Fp. 158°C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

20 δ = 3,8 (s, 6H, Ester-CH₃), 4,28 (t, J = 6,0 Hz, 4H, -CH₂-O-Arom.), 4,55 (t, J = 6,0 Hz, 4H, -CH₂-O-COR), 5,88 (d, J = 11,3 Hz, 2H, olef. H), 6,04 (s, 2H, -CH(OR)(CO₂R)), 6,16 (dd, J = 17,3, J' = 11,3 Hz, 2H, olef. H), 6,48 (d, J = 17,3 Hz, 1H, olef. H), 7,05 (d, J = 8,6 Hz, 4H, arom. H), 7,57 (d, J = 8,6 Hz, 4H, arom. H), 7,68 (d, J = 7,6 Hz, 4H, arom. H), 8,16 (d, J = 7,6 Hz, 4H, arom. H).

Beispiel 6

25 (R,R)-2,3-Bis-[4'-(2-acryloyloxy-ethoxy)-biphenyl-4-carbonyloxy]-weinsäurediethylester



Die Verbindung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von (R,R)-Weinsäurediethylester hergestellt.

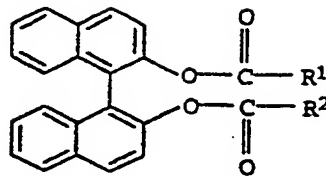
Ausbeute: 2,22 g Δ 20%, Fp. 146°C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

45 δ = 1,28 (t, J = 6,9 Hz, 6H, Ester-CH₃), 4,15 (q, J = 6,9 Hz, 4H, Ester-CH₂), 4,3 (t, J = 6,0 Hz, 4H, -CH₂-O-Arom.), 4,55 (t, J = 6,0 Hz, 4H, -CH₂-O-COR), 5,88 (d, J = 11,3 Hz, 2H, olef. H), 6,04 (s, 2H, -CH(OR)(CO₂R)), 6,16 (dd, J = 17,3, J' = 11,3 Hz, 2H, olef. H), 6,48 (d, J = 17,3 Hz, 1H, olef. H), 7,05 (d, J = 8,6 Hz, 4H, arom. H), 7,57 (d, J = 8,6 Hz, 4H, arom. H), 7,68 (d, J = 7,6 Hz, 4H, arom. H), 8,16 (d, J = 7,6 Hz, 4H, arom. H).

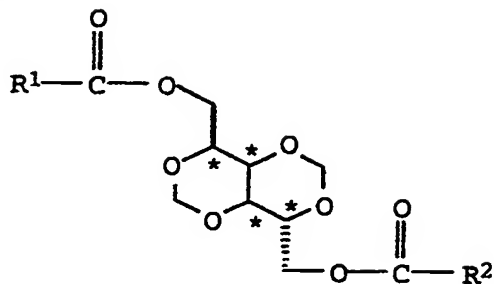


chiraler Rest:



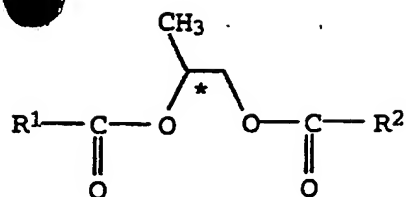
Bei- spiel	
7	$R^1=R^2=$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
8	$R^1=R^2=$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
9	$R^1=R^2=$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
10	$R^1=R^2=$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
11	$R^1=R^2=$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
12	$R^1=R^2=$ $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
13	$R^1=R^2=$ $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
14	R^1, R^2 statistisches Gemisch der Reste aus den Bei- spielen 7, 10 und 12, eingesetzt im Verhältnis 1:1:1.

chiraler Rest:



Bei- spiel	
15	$R^1=R^2=$
16	$R^1=R^2=$
17	$R^1=R^2=$
18	$R^1=R^2=$
19	$R^1=R^2=$

chiraler Rest:



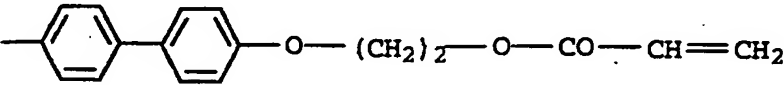
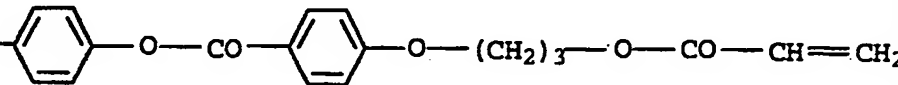
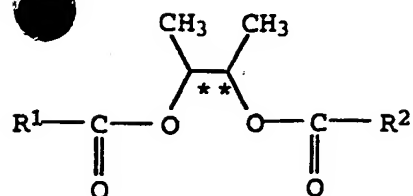
Bei- spiel	
20	$\text{R}^1=\text{R}^2=$ 
21	$\text{R}^1=\text{R}^2=$ 
22	R^1, R^2 statistisches Gemisch der Reste aus den Bei- spielen 9, 11 und 13, eingesetzt im Verhältnis 1:1:1.

Tabelle 4

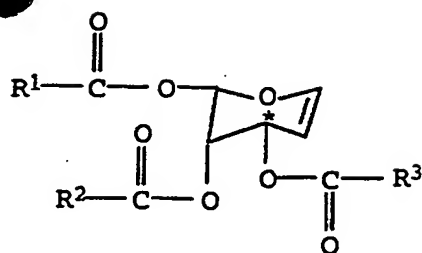
chiraler Rest:



Bei- spiel	
23	$R^1=R^2=$
24	$R^1=R^2=$
25	$R^1=R^2=$
26	$R^1=R^2=$
27	$R^1=R^2=$
28	R^1, R^2 statistisches Gemisch der Reste aus den Bei- spielen 23 und 25, eingesetzt im Verhältnis 2:1.

Tabelle 5

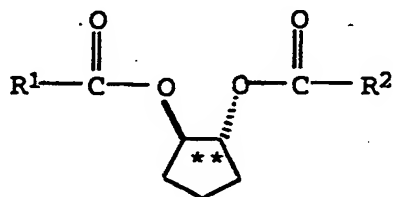
chiraler Rest:



Bei- spiel	
29	$R^1=R^2=R^3=$
30	$R^1=R^2=R^3=$
31	R^1, R^2, R^3 statistisches Gemisch der Reste aus den Beispielen 7, 10 und 12, eingesetzt im Verhältnis 1:1:1.

Tabelle 6

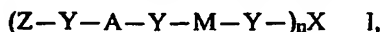
chiraler Rest:



Bei- spiel	
32	$R^1=R^2=$
33	$R^1=R^2=$
34	$R^1=R^2=$

1. Polymerisierbare chirale Verbindungen, die mindestens eine zwei- oder mehrfach gebundene chirale Gruppe, mindestens eine polymerisierbare Gruppe, mindestens einen Spacer und mindestens eine mesogene Gruppe enthalten.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



in der — jeweils unabhängig voneinander — die Reste

A ein Spacer,

M eine mesogene Gruppe,

Y eine direkte Bindung, O, S, COO, OCO, CON(R) oder N(R) CO und

Z eine polymerisierbare Gruppe sind,

n eine der Zahlen 2 bis 6 und

X einen chiralen Rest bedeuten und

R C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff ist.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, die als mesogene Gruppen Reste der Formel



enthalten, in der die Reste

T unabhängig voneinander Cycloalkylen, ein Aromat oder Heteroaromat,

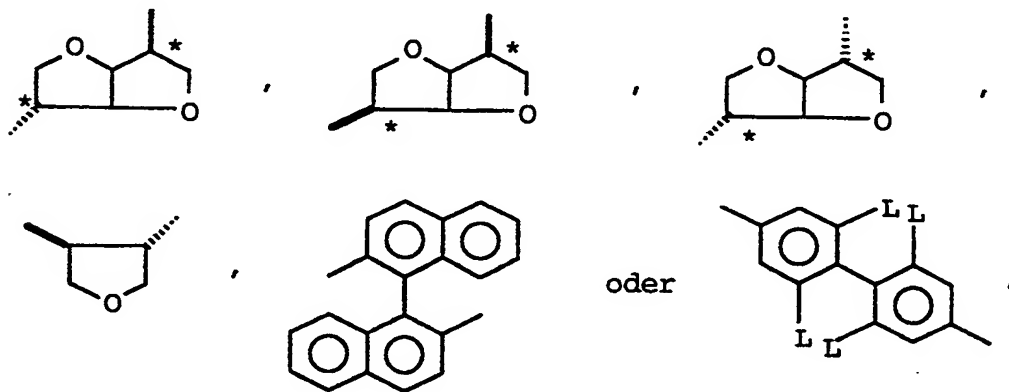
Y¹ unabhängig voneinander O, COO, OCO, CH₂O, OCH₂, CH=N oder N=CH oder eine direkte Bindung und

r 0 bis 3 sind.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 3 mit r 0 oder 1.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 2 mit n = 2.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 2 mit X



wobei

L C₁- bis C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R die angegebene Bedeutung hat.

7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 in elektrooptischen Anzeigen oder als chiraler Dotierstoff für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur Erzeugung farbig reflektierender Schichten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.